



PATENT
0171-0995P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: YAMAMOTO, Kenji et al. Conf.:
Appl. No.: 10/626,669 Group: Unassigned
Filed: July 25, 2003 Examiner: Unassigned
For: SILICONE COATING COMPOSITION AND
RELEASE SHEET

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

August 27, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicants hereby claim the right of priority based on the following application:

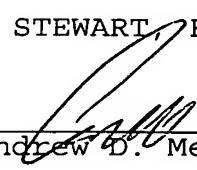
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-216676	July 25, 2002

A certified copy of the above-noted application is attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Andrew D. Meikle, #32,868

ADM:bmp
0171-0995P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Binch, Stewart, Kalamatz & Binch, LLP
703/205-8000
Appl # 10/626,569
Filed: July 25, 2003
Inventor: et al.
Attorney # : 012-299510

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月25日

出願番号

Application Number:

特願2002-216676

[ST.10/C]:

[JP2002-216676]

出願人

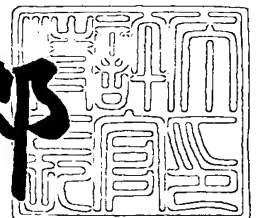
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009561

【書類名】 特許願

【整理番号】 14307

【提出日】 平成14年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 山本 謙児

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 小川 匡彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コーティング用シリコン組成物及び離型シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A-1) 下記平均組成式 (i)



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換のアルケニル基以外の一価炭化水素基、 R^2 はアルケニル基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 < b \leq 3$ 、 $1 \leq a + b \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(B-1) 下記平均組成式 (ii)



(式中、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 < d \leq 3$ 、 $1 \leq c + d \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子 (SiH基) を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

ケイ素原子に直接結合した水素原子のモル数が (A-1) 成分中のアルケニル基のモル数の1~5倍に相当する重量部

(C) 平均粒子径0.5~20 μm のシリコンゴム微粉体

5~150重量部

(D-1) 触媒量の付加反応触媒

を必須成分とすることを特徴とするコーティング用シリコン組成物。

【請求項 2】 (A-2) 下記平均組成式 (iii)



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 < f \leq 3$ 、 $1 \leq e + f \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にシラノール基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(B-2) 下記平均組成式 (ii)



(式中、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 < d \leq 3$ 、 $1 \leq c + d \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子(SiH基)を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

ケイ素原子に直接結合した水素原子のモル数が(A-2)成分中のシラノール基のモル数の5~200倍に相当する重量部

又は下記平均組成式(iv)



(式中、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は加水分解性基を示し、 $0 \leq g \leq 3$ 、 $0 < h \leq 3$ 、 $1 \leq g + h \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にケイ素原子に直接結合した加水分解性基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサン

加水分解性基のモル数が(A-2)成分中のシラノール基のモル数の5~200倍に相当する重量部

(C) 平均粒子径0.5~20 μm のシリコーンゴム微粉体

5~150重量部

(D-2) 触媒量の縮合反応触媒

を必須成分とすることを特徴とするコーティング用シリコーン組成物。

【請求項3】 (C)成分のシリコーンゴム微粉体が微粉体表面にポリオルガノシルセスキオキサンを被覆してなるものであることを特徴とする請求項1又は2記載のコーティング用シリコーン組成物。

【請求項4】 請求項1, 2又は3記載のシリコーン組成物の硬化皮膜が形成された離型シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、合成樹脂シート製造に適したコーティング用シリコーン組成物及び離型シートに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

紙、合成樹脂フィルム、合成繊維布等の各種基材表面に剥離性硬化皮膜を形成させることで、感圧接着剤等の粘着性物質に対して剥離性を示す材料を得る方法は古くから知られている。また、このような剥離性硬化皮膜の一つの応用例として合成樹脂シート製造に用いられるものがある。

【 0 0 0 3 】

従来、上記合成樹脂シートを製造する用途には各種基材にポリプロピレン系樹脂をラミネートしたもの、アミノアルキッド系樹脂をコーティングしたものが知られている（特開昭 5 6 - 1 0 5 4 8、1 1 9 8 0、1 4 5 5 0、1 4 5 5 6 号公報参照）。しかし、いずれも、合成樹脂表面に高光沢を発現させたいいわゆるミラー調には十分であるが、光沢を抑えたマット調用には不十分であった。前者は耐久性に優れているが耐熱性に劣り、後者は耐熱性、光沢の制御には優れるが処理剤としての安定性に劣ること、かつ塗膜面の均一性に難点があり歩留まりが低い点で不利なため、工業的に満足すべきものではなかった（特開昭 6 0 - 1 5 8 2 4 9 号公報参照）。

【 0 0 0 4 】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、合成樹脂シート製造に適したコーティング用シリコーン組成物及び離型シートを提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、従来の剥離紙用シリコーン組成物に、シリコーンゴム微粉体を添加することにより、この組成物を各種基材に塗工し得られるコーティング面は、光沢を極度に低下することができ、表面は光沢のないいわゆるマット調となること、かつ均一性に優れていることから、これを用いて簡便に表面がマット調の合成樹脂シート類を製造できることを知見し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明は

(1) (A-1) 下記平均組成式 (i)



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換のアルケニル基以外の一価炭化水素基、 R^2 はアルケニル基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 < b \leq 3$ 、 $1 \leq a + b \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(B-1) 下記平均組成式 (ii)



(式中、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 < d \leq 3$ 、 $1 \leq c + d \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子 (SiH基) を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

ケイ素原子に直接結合した水素原子のモル数が (A-1) 成分中のアルケニル基のモル数の1~5倍に相当する重量部

(C) 平均粒子径0.5~20 μm のシリコーンゴム微粉体

5~150重量部

(D-1) 触媒量の付加反応触媒

及び必要により、

(E) 任意量の有機溶剤

を必須成分とすることを特徴とするコーティング用シリコーン組成物。

(2) (A-2) 下記平均組成式 (iii)



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 < f \leq 3$ 、 $1 \leq e + f \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にシラノール基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(B-2) 下記平均組成式 (ii)



(式中、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 < d \leq 3$ 、 $1 \leq c + d \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子(S i H基)を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

ケイ素原子に直接結合した水素原子のモル数が(A-2)成分中のシラノール基のモル数の5~200倍に相当する重量部

又は下記平均組成式(i v)



(式中、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は加水分解性基を示し、 $0 \leq g \leq 3$ 、 $0 < h \leq 3$ 、 $1 \leq g + h \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にケイ素原子に直接結合した加水分解性基を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサン

加水分解性基のモル数が(A-2)成分中のシラノール基のモル数の5~200倍に相当する重量部

(C) 平均粒子径0.5~20 μm のシリコーンゴム微粉体

5~150重量部

(D-2) 触媒量の縮合反応触媒

及び必要により、

(E) 任意量の有機溶剤

を必須成分とすることを特徴とするコーティング用シリコーン組成物及び該シリコーン組成物の硬化皮膜が形成された離型シートを提供する。

【0007】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の(A-1)成分は、下記平均組成式(i)



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換のアルケニル基以外の一価炭化水素基、 R^2 はアルケニル基であり、 a は $0 \leq a \leq 3$ 、 b は $0 < b \leq 3$ 、 $a + b$ は $1 \leq a + b \leq 3$ である。)

で表され、1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基を少なくとも2個

有するオルガノポリシロキサンである。

【0008】

R^1 は同一又は異種の非置換又は置換のアルケニル基以外の好ましくは炭素数1～12、特に1～10の一価炭化水素基であり、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基等の炭化水素基が挙げられるが、本発明においては、 R^1 の80モル%以上がメチル基であることが好ましい。 R^2 のアルケニル基としては、炭素数2～8のものが好ましく、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基等が挙げられるが、工業的にはビニル基が好ましい。

【0009】

また、1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基を少なくとも2個有し、特に3個以上有することが好ましい。尚、アルケニル基は、分子鎖末端でも分子鎖中に有していてもよい。

【0010】

a は $0 \leq a \leq 3$ 、 b は $0 < b \leq 3$ 、 $a + b$ は $1 \leq a + b \leq 3$ であり、特に a は0、 $5 \leq a \leq 2$ 、 b は0、 $0.0002 \leq b \leq 1$ 、 $a + b$ は1、 $5 \leq a + b \leq 2$ 、5が好ましい。

【0011】

(A-2)成分は、下記平均組成式(iii)



(式中、 R^1 は同一又は異種の上記と同様の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 e は $0 \leq e \leq 3$ 、 f は $0 < f \leq 3$ 、 $e + f$ は $1 \leq e + f \leq 3$ である。)で表され、1分子中にシラノール基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンである。

【0012】

(A-2)成分は、1分子中に少なくとも2個のシラノール基を含む。 e は $0 \leq e \leq 3$ 、 f は $0 < f \leq 3$ 、 $e + f$ は $1 \leq e + f \leq 3$ であるが、特に e は1、0

$\leq e \leq 2.5$ 、 f は $0.0001 \leq f \leq 0.5$ 、 $e + f$ は $1.5 \leq e + f \leq 2.5$ が好ましい。

【 0 0 1 3 】

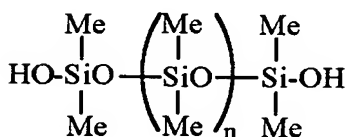
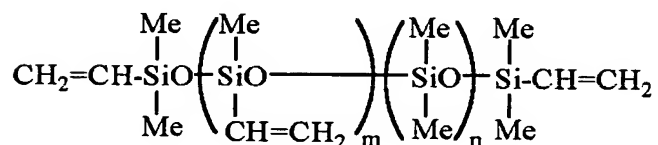
上記 (A-1)、(A-2) 成分のオルガノポリシロキサン分子構造は、特に限定されるものではないが、直鎖又は分岐鎖の鎖状構造を有し、かつ 25°C における粘度が $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上が好ましく、 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上が特に好ましく、生ゴム状であってもよい。

【 0 0 1 4 】

(A-1)、(A-2) 成分の具体的な例としては以下の構造式で示されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。尚、式中の m は $0 \sim 1000$ 、 n は $10 \sim 9000$ であり、Me はメチル基を示す (以下、同様)。

【 0 0 1 5 】

【化 1】



【 0 0 1 6 】

本発明の (B-1) 成分は、下記平均組成式 (ii)



(式中、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 c は $0 \leq c \leq 3$ 、 d は $0 < d \leq 3$ 、 $c + d$ は $1 \leq c + d \leq 3$ である。)

で表され、1 分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子 (SiH 基) を少なくとも 3 個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

【 0 0 1 7 】

R^1 は上記と同様の意味を示し、 c は $0 \leq c \leq 3$ 、 d は $0 < d \leq 3$ 、 $c + d$ は

$1 \leq c + d \leq 3$ であり、特に c は $0.5 \leq c \leq 2.4$ 、 d は $0.1 \leq d \leq 1.0$ 、 $c + d$ は $1.5 \leq c + d \leq 2.5$ が好ましい。

【 0 0 1 8 】

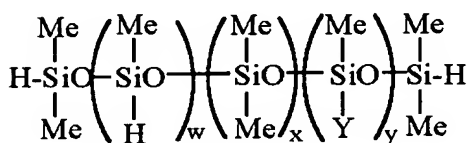
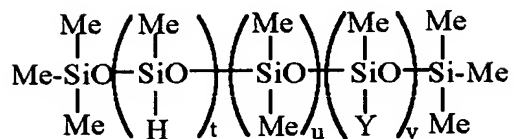
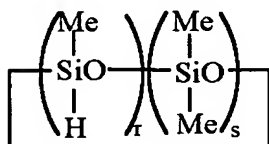
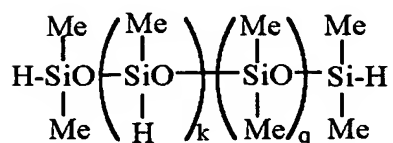
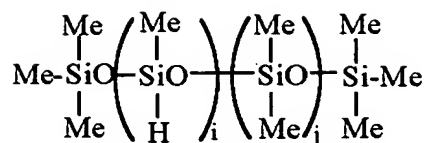
本発明のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子（SiH基）を少なくとも3個有するが、特に3～1000個有することが好ましい。分子構造は直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のいずれであってもよい。粘度は数 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ～数万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ の範囲であればよい。

【 0 0 1 9 】

オルガノハイドロジェンポリシロキサンの具体例として下記のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを挙げることができる。

【 0 0 2 0 】

【化 2】

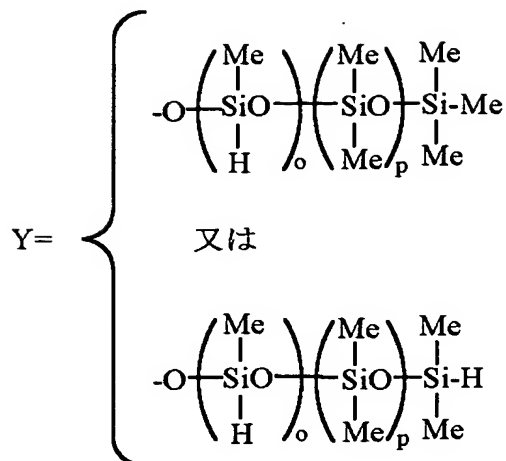


【 0 0 2 1】

但し、上記組成式において、Meはメチル基、Yは下記構造式で示される基であり、i, r, tは3～500、k, w, v, yは1～500、j, q, s, u, x, o, pは0～500の正の整数である。

【 0 0 2 2】

【化 3】



【0 0 2 3】

(B-1) 成分の配合量は、ケイ素原子に直接結合した水素原子のモル数が (A-1) 成分中のアルケニル基のモル数の 1～5 倍に相当する重量部である。特に 1.5～4.5 倍に相当する重量部が好ましい。ケイ素原子に直接結合した水素原子のモル数が (A-1) 成分のアルケニル基のモル数の 1 倍未満だと、本発明のコーティング用シリコーン組成物の硬化性が不十分となる一方、5 倍を超えても顕著な効果の増加は見られず、かえって経時変化の原因となるうえ、経済的にも不利となる。

【0 0 2 4】

(B-2) 成分は、上記平均組成式 (i i) で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン又は下記平均組成式 (i v)



(式中、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は加水分解性基を示し、 g は $0 \leq g \leq 3$ 、 h は $0 < h \leq 3$ 、 $g+h$ は $1 \leq g+h \leq 3$ である。)

で表され、1 分子中にケイ素原子に直接結合した加水分解性基を少なくとも 3 個有するオルガノポリシロキサンである。

【0 0 2 5】

R^3 は加水分解性基を示し、加水分解性基としては、ケイ素原子に直接結合し

たメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、イソプロペノキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基等のアシルオキシ基、エチルアミノ基等のアミノ基、アミド基、エチルメチルブタノキシム基等のオキシム基、塩素、臭素等のハロゲン原子等が挙げられる。この中で特にメトキシ基が好ましい。

【 0 0 2 6 】

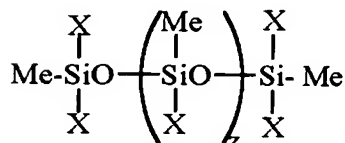
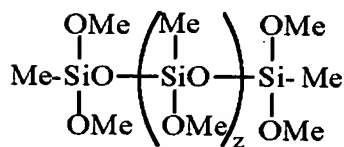
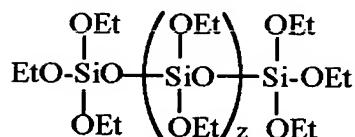
g は $0 \leq g \leq 3$ 、 h は $0 < h \leq 3$ 、 $g + h$ は $1 \leq g + h \leq 3$ であり、特に g は $0 \leq g \leq 2$ 、 h は $0, 1 \leq h \leq 3$ 、 $g + h$ は $1, 5 \leq g + h \leq 3, 0$ が好ましい。

【 0 0 2 7 】

上記平均組成式 (i v) で表され、分子中にケイ素原子に直接結合した加水分解性基を少なくとも 3 個有するオルガノポリシロキサンとしては、下記のオルガノポリシロキサンが挙げられる。尚、下記構造式における z は 0 ~ 5 0 0 の整数を示す。また、Me はメチル基、Et はエチル基である。

【 0 0 2 8 】

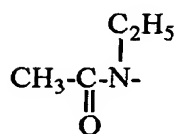
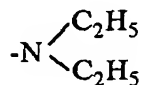
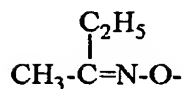
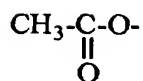
【化 4】



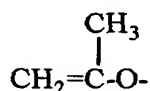
尚、X は下記で示されるものである。

【 0 0 2 9 】

【化 5】



又は



【 0 0 3 0 】

(B-2) 成分の配合量は、オルガノハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子に直接結合した水素原子とオルガノポリシロキサン中の加水分解性基のモル数が (A-2) 成分中のシラノール基のモル数の 5～200 倍に相当する重量部であり、特に 10～200 倍が好ましい。水素原子と加水分解性基の合計モル数が (A-2) 成分のシラノール基の 5 倍未満では本発明のコーティング用シリコーン組成物の硬化性が不十分となる一方、200 倍を超えて配合しても顕著な効果の増加は見られず、かえって経時変化の原因となるうえ、経済的にも不利となる。

【 0 0 3 1 】

一般的な (B) 成分の配合重量部としては、(A) 成分のオルガノポリシロキサン 100 重量部に対して 0.1～20 重量部の範囲である。0.1 重量部未満ではシリコーン組成物の硬化性が不十分となり、20 重量部を超えて配合しても顕著な効果の増加は見られない。

【 0 0 3 2 】

本発明の（Ｃ）成分は、平均粒子径 0.5～20 μm のシリコーンゴム微粉体であり、本発明の特徴をなす成分である。シリコーンゴム微粉体は、シリコーンゴムをジェットミル等の粉碎機を用いて粉碎して得ることができる。シリコーンゴムとしては、付加型シリコーン組成物を乳化後、架橋することによって得られたものが好ましく、例えば、上記式（i）で表されるオルガノポリシロキサン 100 重量部と上記式（ii）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1～20 重量部をホモミキサーで攪拌し、水を加えて乳化させ、付加反応触媒を添加して硬化させたものを用いることができる。

【 0 0 3 3 】

微粉体の平均粒子径は 0.5～20 μm であり、特に 1～15 μm の範囲が好ましい。平均粒子径が 0.5 μm 未満では添加効果が得られにくく、20 μm を超えると、コーティング量にもよるが面状態に影響を与え、好ましくない。微粉体の形状は特に限定されるものではなく、シリコーンゴムを微粉碎することによって得られるような不定形のものでもよい。

【 0 0 3 4 】

さらに、例えば特開平 7-196815 号公報に提案されているような、表面がオルガノシルセスキオキサンで被覆されたシリコーンゴム微粉体も好ましく利用できる。このような微粉体は耐溶剤性が改良されることから、合成樹脂シート製造時に溶解性の大きな溶剤を使用する場合に有効な方法である。

【 0 0 3 5 】

オルガノシルセスキオキサンで表面を被覆する方法は公知の方法を用いることができ、例えばシリコーンゴム微粉体の水分散液に、アルカリ性物質又はアルカリ性水溶液と、オルガノトリアルコキシシランを添加し、オルガノトリアルコキシシランを加水分解、縮合重合させる方法が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

（Ｃ）成分の配合量は（Ａ）成分 100 重量部に対して 5～150 重量部であり、5 重量部未満では添加効果に乏しく、また 150 重量部を超えると基材への接着性が低下し、好ましくない。シリコーンゴム微粉体は耐熱性に優れることは勿論、（Ａ）及び（Ｂ）成分の主成分に対する分散性にも優れていることから、

組成物に配合した場合に配合量が多くても容易に均一分散でき、分散状態の経時変化も小さく安定しており、綺麗な塗工面を得ることができる。硬化皮膜とした場合には皮膜内に強固に取り込まれているため耐久性にも優れている。

【 0 0 3 7 】

(D-1) 成分は触媒量の付加反応触媒、(D-2) 成分は、触媒量の縮合反応触媒である。触媒は、(A) 成分と (B) 成分のいわゆる架橋反応を促進し、硬化被膜を形成するために用いられる。(D-1) 成分の付加反応触媒としては、例えば、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸-オレフィンコンプレックス、塩化白金酸-アルコール配位化合物、ロジウム、ロジウム-オレフィンコンプレックス等が挙げられる。(D-1) 成分の付加反応触媒は、(A-1) 成分のオルガノポリシロキサンと (B-1) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの合計重量に対し、白金の量又はロジウムの量として 5 ~ 1 0 0 0 p p m (重量比) 配合することが、十分な硬化被膜を形成する上で好ましいが、前記成分の反応性又は所望の硬化速度に応じて適宜増減させることができる。

【 0 0 3 8 】

(D-2) 成分の縮合反応触媒としては、塩酸、リン酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、マレイン酸、トリフロロ酢酸等の酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムエトキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ類、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、フッ化アンモニウム、炭酸ナトリウム等の塩類、マグネシウム、アルミニウム、錫、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、セリウム、チタン等の金属の有機酸塩、アルコキシド、キレート化合物等の有機金属化合物が挙げられる。例えば、ジオクチル錫ジアセテート、亜鉛ジオクテート、チタンテトライソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等が挙げられる。縮合反応触媒の配合量は触媒量であるが、通常 (A-2) 成分のオルガノポリシロキサンと (B-2) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサン又はオルガノポリシロキサンの合計 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 1 0 重量部である。

【 0 0 3 9 】

(E) 成分の有機溶剤は、処理浴安定性及び各種基材に対する塗工性の向上、

塗工量及び粘度の調製を目的として配合される成分であり、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン等の組成物を均一に溶解できる有機溶剤が使用でき、塗工方法によっては（E）成分は配合されなくてもよい。

【 0 0 4 0 】

本発明の組成物には、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、顔料、レベリング剤、バスライフ延長剤として公知のものを配合することもできる。

【 0 0 4 1 】

本発明の組成物は（A）～（E）の各成分を均一に混合することにより容易に製造することができる。この混合に際しては、（A）成分を（E）成分に均一に溶解した後、（B）、（C）、（D）成分を混合するのが有利である。また、十分なポットライフを確保するため、（D）成分はコーティングをする直前に添加混合すべきである。

【 0 0 4 2 】

本発明の組成物を使用して塗工する場合には、本発明の組成物を直接又は適当な有機溶剤で希釈した後、バーコーター、ロールコーター、リバースコーター、グラビアコーター、エアナイフコーター、さらに薄膜の塗工には高精度のオフセットコーター、多段ロールコーター等の公知の塗布方法により、紙等の基材に塗布する。

【 0 0 4 3 】

本発明の組成物の基材への塗布量は、塗布すべき基材の材質の種類によっても異なるが、固形分の量として $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。上記のようにして本発明の組成物を塗布した基材を $80 \sim 180^\circ\text{C}$ で $60 \sim 5$ 秒間加熱することにより基材表面に硬化被膜を形成せしめ、所望の合成樹脂シート製造に適した特性を有する離型シートを得ることができる。

【 0 0 4 4 】

この場合、基材としては上質紙、クレーコート紙、ミラーコート紙、PEラミネート紙、グラシン紙、クラフト紙等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

また、この基材に形成した本発明の組成物の硬化被膜上に合成樹脂をシート状成形した後、該合成樹脂シートを本発明の組成物の硬化被膜から剥離、除去して、合成樹脂シートを製造する場合、合成樹脂シートとしてはウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂等のシートを挙げることができる。

【0046】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

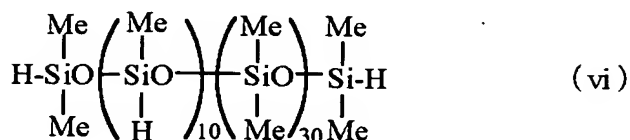
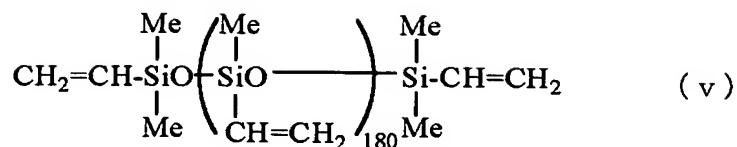
【0047】

〔オルガノポリシロキサンゴム微粉体調製例1〕

下記式(v)で表されるメチルビニルシロキサン500gと、下記式(vi)で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン20gをビーカーに取り、ホモミキサーを用いて2000rpmで攪拌した後、ポリオキシエチレン(付加モル=9モル)オクチルフェニルエーテル5g、水150gを加えて6000rpmで攪拌を継続したところ、転相が起こり増粘が認められたが、さらにそのまま2000rpmで攪拌しながら水325gを加えたところ、O/W型エマルジョンが得られた。これに塩化白金酸-オレフィン錯体のトルエン溶液(白金含有量0.05重量%)1gとポリオキシエチレン(付加モル=9モル)オクチルフェニルエーテル1gの混合物を室温で攪拌しながら添加し、12時間反応してオルガノポリシロキサンゴム微粉体水分散液〔1〕を得た。この液をろ過して得られたケーキ状物を105℃で乾燥し、ジェットミルで解砕して、平均粒径3μmのオルガノポリシロキサンゴム微粉体を得た。

【0048】

【化 6】



【 0 0 4 9 】

【オルガノポリシロキサンゴム微粉体調製例 2】

オルガノポリシロキサンゴム微粉体調製例 1 の途中で得られたオルガノポリシロキサンゴム微粉体水分散液〔1〕 580 g、アンモニア水（濃度 28 重量%） 60 g、水 2290 g をフラスコに取り、羽回転数 200 r p m で攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン 65 g を 10℃ で 20 分かけて添加し、5～15℃ で 4 時間さらに攪拌した後、55～60℃ まで加熱して 1 時間攪拌した。この液をろ過して得られたケーキ状物を 105℃ で乾燥し、ジェットミルで解砕して、平均粒径 3 μ m のオルガノシルセスキオキサンで被覆されたオルガノポリシロキサンゴム微粉体を得た。

【 0 0 5 0 】

【実施例 1】

（A-1）成分として、25℃における 30 重量%トルエン溶液の粘度が 500 m P a ・ s であり、分子鎖の両末端はジメチルビニルシリル基で封鎖され、主骨格はメチルビニルシロキサン単位が 1.5 モル%でジメチルシロキサン単位が 98.5 モル%で構成されているオルガノポリシロキサン（ビニル基含有量 = 0.02 モル / 100 g） 100 重量部に、（E）成分として、トルエン 1800 重量部を添加し、20～40℃ で攪拌溶解した。得られた溶液に、（B-1）成分として、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、 $\text{MeHSiO}_{2/2}$ で表される単位を 95 モル%含有し、粘度が 25 m P a ・ s であるメチルハイドロジェンポリシロキサン（H 含有量 = 1.5 モル / 100 g）を 3 重量部、（C

）成分として、調製例 1 で得られた平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ のオルガノポリシロキサンゴム微粉体を 5 0 重量部、バスライフ延長剤として、3-メチル-1-ブチン-3-オール 1 重量部を添加し、 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ で 1 時間攪拌混合した。

基材に塗工する直前に、(D-1) 成分として、白金とビニルシロキサンとの錯塩を白金換算量 1 0 0 p p m 添加し、組成物を調製した。

これをメイヤーバーを用いてポリエチレンラミネート紙へ均一に塗工し、所定条件にてキュアーして、塗工量が固型分で $1.0\ \text{g}/\text{m}^2$ の評価用試料を作製し、下記硬化皮膜特性の評価方法に従い評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

〔実施例 2〕

実施例 1 において、(C) 成分を、調製例 2 で得られた平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ で表面がオルガノシルセスキオキサンで被覆されたオルガノポリシロキサンゴム微粉体 1 5 0 重量部とした以外は実施例 1 と同様に組成物を調製して評価用試料を作製し、下記硬化皮膜特性の評価方法に従い評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

〔実施例 3〕

(A-2) 成分として、 25°C における 3 0 重量%トルエン溶液の粘度が $500\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、分子鎖の両末端はジメチルヒドロキシシリル基で封鎖され、主骨格はジメチルシロキサン単位で構成されているオルガノポリシロキサン（重合度 6 0 0 0、水酸基含有量 = $0.0005\ \text{mol}/100\ \text{g}$ ）を 1 0 0 重量部、(D-2) 成分として、ジオクチル錫ジオクテートを 5 重量部とした以外は実施例 1 と同様に組成物を調製して評価用試料を作製し、下記硬化皮膜特性の評価方法に従い評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、(C) 成分を、調製例 1 で得られた平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ のオルガノポリシロキサンゴム微粉体 3 重量部とした以外は実施例 1 と同様に組成物を調製して評価用試料を作製し、下記硬化皮膜特性の評価方法に従い評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

〔比較例 2〕

実施例 1 において、(C) 成分を、調製例 1 で得られた平均粒子径が 3 μ m のオルガノポリシロキサンゴム微粉体 2 0 0 重量部とした以外は実施例 1 と同様に組成物を調製して評価用試料を作製し、下記硬化皮膜特性の評価方法に従い評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

〔比較例 3〕

実施例 1 において、(C) 成分を、調製例 1 と類似の方法で得られた平均粒子径が 0. 3 μ m のオルガノポリシロキサンゴム微粉体 1 0 0 重量部とした以外は実施例 1 と同様に組成物を調製して評価用試料を作製し、下記硬化皮膜特性の評価方法に従い評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

〔比較例 4〕

実施例 1 において、(C) 成分を、調製例 1 と類似の方法で得られた平均粒子径が 3 0 μ m のオルガノポリシロキサンゴム微粉体 1 0 0 重量部とした以外は実施例 1 と同様に組成物を調製して評価用試料を作製し、下記硬化皮膜特性の評価方法に従い評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

〔比較例 5〕

実施例 1 において、(C) 成分を、粒子径が約 3 μ m のシリカ微粉体 1 0 0 重量部とした以外は実施例 1 と同様に組成物を調製して評価用試料を作製し、下記硬化皮膜特性の評価方法に従い評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

〔比較例 6〕

実施例 1 において、(C) 成分を、粒子径が約 3 μ m のアクリル樹脂微粉体 1 0 0 重量部とした以外は実施例 1 と同様に組成物を調製して評価用試料を作製し、下記硬化皮膜特性の評価方法に従い評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

A. 硬化皮膜特性の評価方法

1) 硬化性

触媒添加したシリコン組成物をポリエチレンラミネートした上質紙（坪量 100 g/m^2 ）に固型分で 1.0 g/m^2 塗布し、 100°C の熱風循環式乾燥機で 30 秒間で加熱処理して硬化皮膜を形成して評価用試料を作製した。

試料の硬化皮膜表面を指でこすり、皮膜表面のくもり及び脱落の度合を観察し、以下の基準で評価した。

○： 100°C 、30 秒加熱でくもり及び脱落が全くない。

△：くもり又は脱落がわずかに生ずる。

×：くもり及び脱落が生ずる。

2) 密着性

触媒添加したシリコン組成物をポリエチレンラミネートした上質紙（坪量 100 g/m^2 ）に固型分で 1.0 g/m^2 塗布し、 140°C の熱風循環式乾燥機で 30 秒間加熱処理して硬化皮膜を形成して評価用試料を作製した。

試料を 25°C 、50% RH で 1 日放置後、硬化皮膜表面を指でこすり、皮膜表面のくもり及び脱落の度合を観察し、以下の基準で評価した。

○：くもり及び脱落が全くない。

△：くもり又は脱落がわずかに生ずる。

×：くもり及び脱落が生ずる。

3) 光沢度

上記 2) 密着性の評価と同様に評価用試料を作製し、硬化皮膜表面を光沢計 V G-2000（日本電色工業株式会社製）を用い測定角度 60° で測定した。尚、光沢低減の目標値は 5 以下である。

4) 離型性

上記 2) 密着性の評価と同様に評価用試料を作製し、その硬化皮膜表面にアクリル系溶剤型粘着剤〔オリバイン B P S-5127（東洋インキ製造（株）製）〕を塗布して 100°C で 3 分間熱処理し、次いでこの処理面に坪量 64 g/m^2 の上質紙を貼り合わせて 2 Kg ローラーで 1 往復圧着し、 25°C で 20 時間エージングさせた。この試料を 5 cm 幅に切断し、引張り試験機を用いて 180° の

角度で剥離速度 0.3 m/分で貼合わせ紙を引張り、剥離するのに要する力 (N) を測定した。測定はオートグラフ DCS-500 (島津製作所株式会社製) を使用した。

5) 耐久性

上記 4) 離型性の評価と同様に評価用試料を作製し、粘着剤塗工、熱処理、貼り合せ、エージング、測定の操作を同じ評価用試料を用いて 3 回繰り返し、離型性の変化により耐久性を評価した。

6) 合成樹脂シート成型性

上記 2) 密着性と同様に評価用試料を作製し、その硬化皮膜表面に一液型ポリウレタン溶液 [クリスボン 5516S (大日本インキ化学工業 (株) 製)] を塗膜の厚さが 30 μ m となるように塗布し、130℃で 2 分間熱処理した。次いでこの処理面にニットー 31B テープを貼り合わせて 2Kg ローラーで 1 往復圧着し、25℃で 20 時間エージングさせた後、試料を 5cm 幅に切断し、引張り試験機を用いて 180° の角度で剥離速度 0.3 m/分で貼合わせテープを引張り剥離した。ポリウレタン側の剥離面の光沢度を測定し、5 以下に光沢を低減できていた良好な場合を○、光沢が 5 を超えてしまった場合を×とした。また、剥離する際にポリウレタン樹脂が一部評価用試料面に残る等、綺麗な剥離面が得られなかったり、離型性が悪く剥離し難い等の異常が見られた場合も×とした。

7) 保存安定性

触媒を配合していないシリコン組成物を 40℃で 2 ヶ月間放置した後、外観を観察した。初期の範囲内にあるものを○、分離沈降等の異常があるものを×とした。

【0060】

【表 1】

	硬化性	密着性	光沢度	離型性	耐久性	合成樹脂 シート成型性	保存 安定性
実施例 1	○	○	3	3.2	3.4	○	○
実施例 2	○	○	2	2.0	2.1	○	○
実施例 3	○	○	3	1.5	1.6	○	○
比較例 1	○	○	30	1.1	1.0	×	○
比較例 2	△	△	3	3.9	4.1	○	○
比較例 3	○	○	12	2.5	2.5	×	○
比較例 4	○	○	15	3.5	3.8	×	×
比較例 5	○	○	8	2.9	3.0	×	×
比較例 6	○	△	10	2.5	3.0	×	×

【0061】

本発明の組成物によれば、塗工面の光沢を極端に低減でき、皮膜の特性も良好で耐久性及び耐熱性にも優れた離型シートを作製することができ、保存安定性にも優れることからその作業性も良好である。このように得られた離型シートは、合成樹脂シート製造に使用するのに最適な性能を有する。

【0062】

【発明の効果】

本発明の組成物は、紙、ラミネート紙、プラスチックフィルム等に塗布して加熱硬化させることにより、速やかに硬化し、硬化皮膜を形成できる。形成された硬化皮膜は、各種の基材に対して良好な密着性を示し、合成樹脂シート等の離型性に優れるとともにその表面の光沢を低下させる効果にも優れている。また、シェルフライフ及びポットライフが良好で、作業性にも優れており安定な特性を得られる。従来の本用途組成物に比べてより容易に剥離性を調製可能であり、合成樹脂シートの製造に好ましく使用できる離型シートが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (A-1) 下記平均組成式 (i)



で表され、1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(B-1) 下記平均組成式 (ii)



で表され、ケイ素原子に直接結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノ
ハイドロジェンポリシロキサン

水素原子のモル数がアルケニル基のモル数の1～5倍に相当する
重量部

(C) シリコーンゴム微粉体 5～150重量部

(D-1) 触媒量の付加反応触媒

を必須成分とするコーティング用シリコーン組成物。

【効果】 本発明の組成物は、紙等に塗布して加熱硬化させることにより、形成された硬化皮膜は、合成樹脂シート等の離型性に優れるとともにその表面の光沢を低下させる効果にも優れ、合成樹脂シートの製造に好ましく使用できる離型シートが得られる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名 信越化学工業株式会社